

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08175868 A**

(43) Date of publication of application: **09.07.96**

(51) Int. Cl

C04B 35/495

C04B 35/42

C04B 35/50

// H01M 8/02

H05B 3/14

(21) Application number: **06318153**

(22) Date of filing: **21.12.94**

(71) Applicant: **KYOCERA CORP**

(72) Inventor: **AKIYAMA MASAHIRO
NISHIHARA MASAHIRO
SHIGEHISA TAKASHI
YAMASHITA SHOJI**

(54) PRODUCTION OF ELECTROCONDUCTIVE CERAMIC

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroconductive ceramic suitable for current collectors of dense fuel cells and exothermic elements by baking at a low temperature.

CONSTITUTION: This method for producing an electroconductive ceramic is to add and mix 1-50 volume % of a second compound oxide containing 3a group elements of the periodic table and at least one oxide selected from a group comprising Co, Mn, Ni and Fe to a first compound oxide containing 3a group elements of the periodic table, Cr and at least one oxide selected from a group comprising Ca, Sr, Ba and Mg as metal elements, mold the mixture powder, bake the molded product in an

oxidizing atmosphere at 1400-1700°C and obtain the electroconductive ceramic. In the above mentioned constitution, 230 mole % of oxides containing 3a group elements of the periodic table can be added to the first compound oxide in order to improve the degree of sintering.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

1997-118

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-175868

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.
C 04 B 35/495
35/42
35/50

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 04 B 35/00
35/42

審査請求 未請求 開求項の数 2 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-318153

(22) 出願日 平成6年(1994)12月21日

LaCrO₃系

シナニスラ

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地
の22

(72) 発明者 秋山 雅英

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

(72) 発明者 亘久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

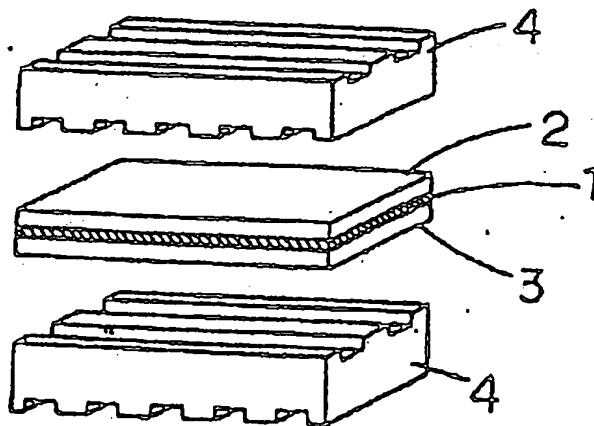
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低温での焼成により緻密質な燃料電池の集電体
や発熱素子に好適な導電性セラミックスを得る。

【構成】 金属元素として周期律表第3a族元素と、C_r
と、C_a、S_r、B_aおよびM_gの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第1の複合酸化物に対して、周期律
表第3a族元素と、C_o、M_n、N_iおよびF_eの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物を
1～50体積%添加混合した後、この混合粉末を成形し
1400～1700℃の酸化性雰囲気中で焼成して導電
性セラミックスを得る。また、上記の構成において、さ
らに第1の複合酸化物に対して30モル%以下の周期律
表第3a族元素含有酸化物を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として周期律表第3a族元素と、Crと、Ca、Sr、BaおよびMgの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第1の複合酸化物に対して、周期律表第3a族元素と、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物を1～50体積%添加混合した後、この混合粉末を成形し1400～1700℃の酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする導電性セラミックスの製造方法。

【請求項2】金属元素として周期律表第3a族元素と、Crと、Ca、Sr、BaおよびMgの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第1の複合酸化物と、30モル%以下の周期律表第3a族元素含有酸化物からなる主成分混合物に対して、周期律表第3a族元素と、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物を1～50体積%添加混合した後、この混合粉末を成形し1400～1700℃の酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする導電性セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池セルのセパレータ、ガスディフューザー、およびインターコネクタなどの集電材料あるいはセラミック発熱素子として好適なMCrO₃ (M:周期律表第3a族元素)系導電性セラミックスを製造するための方法に関する。

【0002】

【従来技術】MCrO₃ (M:周期律表第3a族元素)で表される化合物は、高温において化学的安定性に優れ、また電子伝導性が大きいことから固体電解質型燃料電池セルのセパレータ、ガスディフューザー、およびインターコネクタなどの集電材料あるいはセラミック発熱素子への応用が検討されている。また、最近では電気伝導性を高めるためにCa、Sr、BaあるいはMg等により、MあるいはCrの一部を置換したMCrO₃系材料も提案されている。

【0003】固体電解質型燃料電池セルにおいては、図1に示すようにY₂O₃安定化ZrO₂の電解質1の一面に多孔性のLaをCa、Srで置換したLaMnO₃を空気極2として形成し、他方の面に多孔性のNi-ZrO₂ (Y₂O₃含有)からなる燃料極3を形成して単セルが構成されている。この単セルは上述のLaCrO₃系のセパレータ4で挟みこまれている。

【0004】一方、高温作動のセラミックの発熱素子においては、絶縁性セラミックスであるアルミナの表面に白金などの抵抗体を形成したり、内部にタンクスチタン等の抵抗体を内蔵したものが使用されている。この種の発熱素子においては、作動温度が700℃と高いことが利点であるが、抵抗に掛かる電圧が不均一なためその結果発熱温度が不均一となることに加えて、発熱面積が小さ

いなどの欠点がある。

【0005】この問題を克服するため特願平5-103117号記載のようにLaCrO₃系の自己発熱型のセラミック発熱素子も検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】MCrO₃ (M=周期律表第3a族元素)系材料は、上述のように固体電解質型燃料電池セルの集電材料や各種セラミック発熱素子として好適な材料であるが、MCrO₃系材料は陽イオンの拡散速度が遅いことに加えて、焼結過程において材料中からCr成分が揮発して、粒子の接触部(ネック部)にCr₂O₃として凝縮堆積して焼結を阻害する。このため、大気中では2000℃以上の高温で焼結させるか、あるいは還元性雰囲気でこのCr成分の蒸発凝縮を抑制しながら焼結させる必要がある。Crの蒸発凝縮を抑制し得る雰囲気で焼結する場合においても1800℃以上の高温での焼成が必要である。

【0007】このような高温での材料の作製は、経済的な観点から燃料電池セルの量産やセラミック発熱素子への応用を著しく困難にさせるとともに、製品コストを高める大きな要因になっている。または、特開平2-111632号に記載されるようにLa_{1-x+y}Ca_xCrO₃のようにCaを過剰に添加して低温で焼成する方法もあるが、この材料は1000℃付近で使用すると相分離を起こし、特性が劣化する場合がある。このため、この材料は使用条件により必ずしも安定な材料とは言えないという問題があった。

【0008】また、一方LaCrO₃系材料を低温で作製する方法として、電気化学的気相合成(EVD)法が知られている。しかしながら、この方法は1400℃と比較的低温でLaCrO₃系材料が作製できるものの、LaCrO₃の成長速度が遅いため量産性に欠ける欠点がある。これに加えて、この方法では出発原料として極めて高価な金属塩化物を使用する必要があるため経済的にも問題があった。

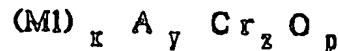
【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、MCrO₃ (M=周期律表第3a族元素)系材料の焼結性を高めるための添加物について検討した結果、上記MCrO₃系材料からなる第1の複合酸化物に対して、周期律表第3a族元素と、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物を1～50体積%の割合で添加混合することにより、1400～1700℃の酸化性雰囲気中で焼結性を高めると同時に、高緻密質に焼結できることを見いだし、本発明に至った。

【0010】さらに、本発明によれば、上記の構成において、第1の複合酸化物に対して、周期律表第3a族元素含有酸化物を30モル%以下の割合で添加することにより、さらにその焼結性を改善できることも見いだし

た。

【0011】以下、本発明を詳述する。本発明のMCrO₃系(M:周期律表第3a族元素)の導電性セラミックスの製造方法によれば、出発原料における主成分として、金属元素として周期律表第3a族元素と、Crと、*



式中、M1は、周期律表第3a族元素の群から選ばれる少なくとも1種 Sc, Y, La

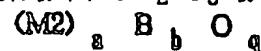
Aは、Ca、Sr、BaおよびMgの群から選ばれる少なくとも

187

【0013】と表した時、 $x+y+z=2$ 、 $0.005 \leq y/x+y+z \leq 0.3$ を満足することが望ましい。これらアルカリ土類元素(A元素)による置換は、セラミックスの導電性を高めること上で必要であり、 $0.005 > y/x+y+z$ では、電気伝導度が小さくなり、 $y/x+y+z > 0.3$ では水素/水蒸気雰囲気で材料分解が起こったり、あるいは材料表面の腐食が著しいため好ましくない。特に望ましくは $0.01 \leq y/x+y+z \leq 0.1$ である。なお、M1としては具体的にはLa、Y、Yb、Sc、Sm、Dy、Nd、Pr、Ce、GdおよびErの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0014】また、この第1の複合酸化物によれば、上記化1におけるCrの一部をMn、Ni、Fe、CoでCrに対して30原子%以下の比率で置換したものを採用してもよい。

【0015】この第1の複合酸化物は、ABO₃型のペロブスカイト型結晶を有するものであり、例えば、周期律表第3a族元素(M)の酸化物粉末、Cr₂O₃粉末※30



式中、M2は、周期律表第3a族元素から選ばれる少なくとも1種 Sc, Y, La

Bは、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも

188

【0018】からなり、化2中のaおよびbは、 $a+b=2$ 、 $0.9 \leq b/a+b \leq 1.1$ を満足するものである。なお、M1としては具体的にはLa、Y、Yb、Sc、Sm、Dy、Nd、Pr、Ce、GdおよびErの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0019】この第2の複合酸化物もABO₃型のペロブスカイト型結晶からなるものであり、(M2)はAサイト、B元素はBサイト構成元素となり、化1において通常、a:bは、1:1であるが、a/b比が幾分変化しても同様な結晶を維持することから、a、b比を上記のように定めた。

【0020】上記第2の複合酸化物は、周期律表第3a族元素(M2)の酸化物粉末、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種の酸化物粉末を上

* Ca、Sr、BaおよびMgの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第1の複合酸化物を用いる。この粉末の原子比による組成物は、下記化1

【0012】

【化1】

※およびCa、Ba、SrおよびMgの群から選ばれる少なくとも1種の酸化物、所望によりその他の金属酸化物粉末を上記所定の比率になるように秤量混合したものを、1000~1600℃の酸化性雰囲気中で熱処理して固溶体化した後、ポールミル等の周知の方法により粉碎を行い0.1~10μmの複合酸化物粉末を得ることができる。なお、上記複合酸化物の合成にあたっては、上記の各酸化物粉末に代わり、熱処理により酸化物を形成することのできる各構成金属の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などを用いることもできる。

【0016】本発明によれば、上記MCrO₃系の第1の複合酸化物に対して、周期律表第3a族元素と、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物を1~50体積%添加混合する。この第2の複合酸化物は、具体的には、原子比組成が下記化2

【0017】

【化2】

記所定の比率になるように秤量混合したものを、100~1600℃の酸化性雰囲気中で熱処理して固溶体化した後、ポールミル等の周知の方法により粉碎を行い0.1~10μmの複合酸化物粉末を得ることができる。なお、上記複合酸化物の合成にあたっては、上記の各酸化物粉末に代わり、熱処理により酸化物を形成することのできる各構成金属の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などを用いることもできる。

【0021】本発明によれば、上記第1の複合酸化物に対して、上記第2の複合酸化物を1~50体積%、特に5~20体積%の割合で添加する。この添加量を上記の範囲に定めたのは、1体積%より少ないと焼結性の改善効果が認められず、50体積%を越えると、焼結性が低下したり、水素中で不安定になるなどの弊害が生じた

めである。

【0022】さらに、本発明によれば、第1の複合酸化物は、焼結性を高めるため周期律表第3a族元素含有酸化物を30モル%以下、特に10モル%以下加えることができる。この周期律表第3a族元素酸化物が30モル%を越えると焼結性が低下する。この周期律表第3a族元素含有酸化物は、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 などの金属酸化物に加え、 $YCrO_3$ 、 $YbCrO_3$ 、 $LaCrO_3$ などの複合酸化物であってもよい。この場合、第2の複合酸化物は、全量中1～50体積%となるように混合する。

【0023】次に、上記の比率で混合された2種の複合酸化物、あるいは2種の複合酸化物と周期律表第3a族含有酸化物を所望の成形手段、例えば、金型プレス法、冷間静水圧プレス法、押出成形法、ドクターブレード法等により任意の形状に成形する。

【0024】そして、上記のようにして得られた成形体を焼成するにあたり、大気などの酸化雰囲気中で1～10時間程度焼成する。ただし、焼成時の酸素分圧が低いと CrO_3 の蒸発や、固溶させたMg、Srの蒸発が促進され焼結を阻害することから、酸素分圧は10～3気圧以上であることが望ましい。また、本発明によれば、前述したような処理を施した粉末を用いることにより1400～1700℃の低温度で焼成することにより気孔率1%以下の高密度の焼結体を作製することができる。

【0025】なお、焼成温度はその用途により適宜調整され、例えば燃料電池セルの集電部材として用いる場合には、開気孔率を1%以下、特に0.5%以下に小さくする必要があるため1400～1700℃の焼成温度が最適である。

【0026】以上のようにして得られる導電性セラミックスは、前述した化1の複合酸化物と、化2の複合酸化物との複合化が進行し、金属元素として前述したM1、M2の周期律表第3a族元素と、Crと、Ca、Ba、SrおよびMgの群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類元素、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種を含有するペロブスカイト複合酸化物を主結晶相とするセラミックスとなる。これらの金属元素のうち、M1、M2、Ca、Ba、SrはAサイト構成元素、Mg、Co、Mn、Ni、FeはBサイト構成元素として結晶を形成することになる。

【0027】また、周期律表第3a族元素含有酸化物を添加した場合には、この周期律表第3a族元素含有酸化物が第2結晶相として析出する場合がある。さらに、化1で示された第1の複合酸化物において、Mg、Srの配合量が高くなると、複合酸化物合成時の熱処理条件や焼結条件により少量のMgO、SrOが析出する場合があるが、第2結晶相の割合が全結晶相に対して20体積%以下であれば、主結晶相中に第2結晶相が分散して存在しても、主結晶相が連続相を形成するため電気伝導度

10

20

30

30

40

50

50

【0032】

をほとんど阻害することはない。

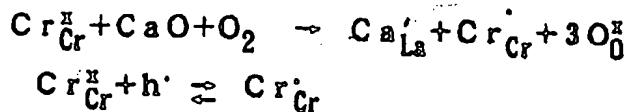
【0028】また、焼結体中の前記ペロブスカイト複合酸化物主結晶相の平均結晶粒子径としては0.5～30μmであることが望ましい。

【0029】さらに、セラミックス中の金属不純物量に関しては、高温度における耐クリープ性を向上させる観点からAl、Si量は金属換算で全金属元素量に対してそれぞれ2原子%以下が好ましい。これはAl、Si量がそれぞれ2原子%を越えると粒界でガラス相を形成して、高温度における耐クリープ性が悪くなる傾向にあるためである。好ましい範囲はそれぞれ0.5原子%以下がよい。

【0030】次に、本発明の導電性セラミックスを燃料電池の集電部材として用いる場合について説明する。図1に示した平板型燃料電池セルにおいて、3～15モル%の Y_2O_3 あるいは Yb_2O_3 を含有した安定化 ZrO_2 または5～30モル%の Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 のうちの1種を含有した CeO_2 からなる固体電解質1の片面に例えば、Laを10～20原子%のSr、Caで置換した多孔性の $LaMnO_3$ または特願平5-66935号などの材料からなる空気極2を、他方の面には燃料極3として多孔性の60体積%Ni-40体積% ZrO_2 (Y_2O_3 含有)サーメットを形成する。これを単セルとしてセル間を接続するインターフィクタと呼ばれる集電部材4が、空気極と隣接するセルの燃料極とを電気的に接続する。本発明の導電性セラミックスをこの集電部材4として用いる。かかるセルにおいては、空気極2には空気あるいは酸素ガス、燃料極に水素、COおよび CO_2 ガス等が供給される。このため、集電部材4の一方の面が酸化性ガス、他方の面が還元性ガスと接触し、これらを完全に隔離する必要性から、高電気伝導性の他、高機密質が要求され、そのため開気孔率としては1%以下、特に0.5%以下が好ましい。また、円筒型燃料電池セルにおいては、本発明の導電性セラミックスは、円筒状燃料電池セルのインターフィクタとしても使用することができる。

【0031】次に、本発明の導電性セラミックスを円筒状の発熱素子として用いた場合について説明する。図2に示す発熱素子は、円筒状焼結体からなる抵抗体5と両端に形成した電極6、7により構成される。本発明の導電性セラミックスは抵抗体5として使用される。この発熱素子は電極6、7に50V以下の電圧を印加することにより400～1200℃の温度で作動させることができ。発熱素子としては図2の円筒状の他、平板形状をはじめ円筒スパイラル、ハニカム構造などの任意に作製することができる。発熱素子においては、必ずしも機密質であることは要求されないが、素子の高温強度や耐クリープ性の観点からは開気孔率としては20%以下、特に10%以下であることが好ましい。

【作用】 $MCrO_3$ (M: 周期律表第3a族元素) の重要な特性は酸化雰囲気から還元雰囲気において電気伝導性を有することである。例えば、 $LaCrO_3$ において、LaをCaで置換すると下記化3に従い、ホールが生成し、これが電気伝導に寄与する。LaをSrやCaで置換したり、CrをMgで置換した場合も同様である。*



式中、 Cr_{Cr}^{II} は3価のクロムイオン、 Cr_{Cr}^{+} は4価のクロムイオン、 O_2 は酸素ガス、 Ca_{La}^{+} はLaを置換したCaイオン、 O_0^{II} は格子点の酸素イオン、 h^+ はホールをそれぞれ示す。

【0034】また、 $LaCrO_3$ 等はその融点が220℃以上あるため化学的安定性に優れており、空気などの酸化雰囲気から水素などの還元雰囲気中まで広い範囲での使用も可能である。

【0035】しかしながら、従来の $LaCrO_3$ 系材料は極めて高温でしか焼結できなかった。その理由は高温で $LaCrO_3$ 中からCr成分が優先的に蒸発しやすく、これが焼結の際粉末粒子の接触部、いわゆるネック部に Cr_2O_3 として堆積し、陽イオンの拡散を阻害し焼結性を悪くする、いわゆる蒸発凝縮機構で進行するためであると考えられる。また、La以外の周期律表第3a族元素とCrの酸化物も同様にCrの蒸発に起因して焼結性が悪い。

【0036】このように焼結に蒸発が関与すると焼結の駆動力である表面エネルギーが減少するが、本発明によれば、Crの蒸発に対する焼結の駆動力である表面エネルギーの減少を、焼結時に固相反応を作用させることにより成分の拡散を促進させて補うことによって、焼結性を高めようとするものである。例えば、 $LaCrO_3$ の第1の複合酸化物に対して、他の異なる金属酸化物を添加する。その時、添加する金属酸化物の結晶構造と格子定数が第1の複合酸化物と異なると、原系と生成系においてモル体積が大きく異なり、一般には生成系の方がモル体積が小さいため生成物中に多くの気孔を残す結果となる。しかしながら、添加物として例えば、 $LaMnO_3$ のように周期律表第3a族元素と、Co、Mn、NiおよびFeの群から選ばれる少なくとも1種とを含む第2の複合酸化物は、原系と生成系において結晶構造と格子定数が類似したことから、原系と生成系のモル体積が同程度となり第1の複合酸化物との固相反応による気孔の生成が抑制される結果、緻密な焼結体を得ることができる。

【0037】このように、本発明によれば、Crの蒸発に対する焼結の駆動力である表面エネルギーを、焼結時

*る。 $LaCrO_3$ の電気伝導度は下記化3で示すようにCaの置換比率により制御されるため、使用雰囲気に影響されず安定した製品性能を有することが大きな特徴である。

【0033】

【化3】

に固相反応を作用させることにより減少させることができる結果、成分の拡散を促進させて補い、焼結性を向上させることができる。

20 【0038】また、本発明における導電性セラミックスの製造方法は、燃料電池セルの集電部材を製造するのに好適であり、特に従来より低温の酸化性雰囲気中で焼成することができるために、例えば空気極を形成する $LaMnO_3$ 系導電性セラミックスや、固体電解質を形成する Y_2O_3 安定化 ZrO_2 などと同時に焼成することができる。

【0039】

【実施例】

実施例1

30 市販の純度99.9%の周期律表第3a族元素酸化物、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 MgO 、 Cr_2O_3 を用い、これらを表1の第1の複合酸化物組成になるように調合し、ジルコニアボールを用いたポールミルにて12時間混合した後、1400℃で5時間仮焼して固相反応を行わせ第1のペロブスカイト複合酸化物粉末を作製した。また、一部の試料に対して純度99.9%の周期律表第3a族元素酸化物を用いて、第1の複合酸化物に対して、表1に示す割合で添加混合した。

40 【0040】一方、市販の純度99.9%の周期律表第3a族元素酸化物、 Mn_2O_3 、 NiO 、 FeO 、 CoO の各粉末を用い、これらを表1の第2の複合酸化物組成になるように調合し、ジルコニアボールを用いたポールミルにて12時間混合した後、1400℃で5時間仮焼して固相反応を行わせ第2のペロブスカイト複合酸化物粉末を作製した。

【0041】そして、これらの第1の複合酸化物、第2の複合酸化物を表1の割合で混合した後、ジルコニアボールを用いて回転ミルにて10時間粉碎し、 $4 \times 4 \times 4$ 0mmの四角柱に成形した後、大気中、1400~1600℃の温度で3~5時間焼成した。

【0042】得られた焼結体に対して、アルキメデス法により開気孔率の測定を行い焼結性を判断した。またこの焼結体にPtを焼き付け、これを電極として電圧端子間距離を20mmとして直流4端子法により1000°C、大気中の電気伝導度を測定した。さらに、1000°C、24時間水素中に試料を放置して水素雰囲気における耐久性を調べた。

* [0043] また、比較のために市販の純度99.8%の $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ と $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ について2000°Cで1時間Ar中で焼成した焼結体に対しても上記の同様な評価を行い、その結果を表1、2に示した。

[0 0 4 4]

* [表 1]

試料 No.	第1の粒合酸化物	第2の 粒合酸化物 (モル%)	焼成条件	電気 伝導性 (s/cm)	導電率 (%)	水素 安定性
** 1	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	1500 5	0.2	30.2	○
** 2	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	1500 5	0.3	28.4	○
3	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	La ₂ CrO ₄ 5	20	0.9	○
4	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	Y_2O_3 0.05	— "	11	0.3	○
5	"	Y_2O_3 0.15	— "	12	0.4	○
6	"	Y_2O_3 0.25	— "	11	0.7	○
7	"	La_2O_3 0.15	— "	12	0.3	○
8	"	Yb_2O_3 0.15	— "	10	0.3	○
9	"	Yb_2O_3 0.30	— "	10	0.6	○
10	"	Y_2O_3 0.30	— "	7	0.8	○
** 11	"	Y_2O_3 0.35	— "	8	1.5	○
12	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	LaMnO ₃ 1	3	0.8	○
** 13	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	" 0.1	6	14.8	○
14	"	Y_2O_3 0.15	— 1	10	0.4	○
15	"	La_2O_3 0.15	— "	11	0.3	○
16	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	LaMnO ₃ 10	1	0.9	○
17	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	"	9	0.9	○
18	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.5	○
19	"	La_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
20	$\text{LaMg}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	—	LaMnO ₃ 10	2	0.8	○
21	$\text{LaMg}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	—	"	12	0.7	○
22	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.3	○
23	"	La_2O_3 0.15	— "	10	0.3	○
24	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	LaCoO ₃ 10	12	0.8	○
25	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
26	"	La_2O_3 0.15	— "	11	0.3	○
27	$\text{LaMg}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	—	LaCoO ₃ 10	10	0.9	○
28	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
29	"	La_2O_3 0.15	— "	10	0.2	○
30	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	LaNiO ₃ 10	10	0.8	○
31	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
32	"	La_2O_3 0.15	— "	11	0.4	○
33	$\text{LaMg}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	—	LaNiO ₃ 10	10	0.8	○
34	"	Y_2O_3 0.15	— "	9	0.2	○
35	"	La_2O_3 0.15	— "	12	0.3	○
36	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	—	LaFeO ₃ 10	10	0.8	○
37	"	Y_2O_3 0.15	— "	9	0.4	○
38	"	La_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
39	$\text{LaMg}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	—	LaFeO ₃ 10	11	0.8	○
40	"	Y_2O_3 0.15	— "	10	0.4	○
41	"	La_2O_3 0.15	— "	10	0.3	○

*印は本釋明の範囲外の語を示す。

試料 No.	第1の複合酸化物	添加物 (モル%)	第2の 複合酸化物 (体積%)	焼成条件 温度 (°C) 時間 (hr)	電気伝 導度 (S/cm)	開気孔 率 (%)	水素 安定性
42	La ₂ O ₃ ·Cr ₂ O ₃	—	LaMnO ₃	30	1500 5	10	0.7
43	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 9	0.3	○
44	LaMg _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaMnO ₃	30	1500 5	11	0.7
45	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 10	0.3	○
46	La ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaMnO ₃	50	1500 5	10	0.8
47	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 10	0.4	○
48	LaMg _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaMnO ₃	50	1500 5	10	0.7
49	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 11	0.4	○
50	La ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaMnO ₃	55	1500 5	9	1.6
51	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 10	1.6	×
52	LaMg _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaMnO ₃	"	" 10	1.6	×
53	"	La ₂ O ₃ 0.15	LaMnO ₃	"	" 11	1.6	×
54	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	Y ₂ MnO ₅	10	1500 3	3	0.8
55	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	Y ₂ MnO ₅	"	"	10	0.8
56	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	Y ₂ MnO ₅	"	"	22	0.6
57	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	Yb ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	"	"	9	0.5
58	"	Br ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	"	"	8	0.4
59	"	Nd ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	"	"	9	0.4
60	"	Dy ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	10	"	10	0.3
61	"	Sc ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	10	"	9	0.3
62	"	La ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	"	"	8	0.3
63	"	La ₂ O ₃ 0.1	Y ₂ MnO ₅	"	"	9	0.3
64	Y ₂ O ₃ ·Sr _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaFeO ₃	10	1500 3	3	0.8
65	Y ₂ O ₃ ·Sr _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaFeO ₃	"	"	11	0.8
66	"	Yb ₂ O ₃ 0.1	LaFeO ₃	"	"	9	0.4
67	"	Yb ₂ O ₃ 0.1	LaFeO ₃	"	"	8	0.3
68	Yb ₂ O ₃ ·Ba _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaNiO ₃	10	1500 3	2	0.8
69	Yb ₂ O ₃ ·Ba _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaNiO ₃	"	"	10	0.8
70	"	La ₂ O ₃ 0.1	LaNiO ₃	"	"	11	0.5
71	"	Y ₂ O ₃ 0.1	LaNiO ₃	"	"	11	0.4
72	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	LaCoO ₃	10	1500 3	2	0.8
73	Y ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	YCoO ₃	10	"	9	0.7
74	"	La ₂ O ₃ 0.1	YCoO ₃	"	"	10	0.3
75	"	Y ₂ O ₃ 0.1	YbCoO ₃	10	"	10	0.3
76	La ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	—	2000 1	11	1.2	○
77	La ₂ O ₃ ·Sr _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	—	—	2000 1	10	0.9	○
78	La ₂ O ₃ ·Ca _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	Y ₂ O ₃ 0.15	—	1500 3	8	4.4	○
79	La ₂ O ₃ ·Sr _{0.1} Cr _{0.9} O ₃	La ₂ O ₃ 0.15	—	"	7	8.6	○

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0046】表1、2の結果から明らかなように、第2の複合酸化物を全く添加しない試料No. 1、2では、焼結性が悪く、開気孔率は28%以上である。これにY₂O₃やLa₂O₃などを添加する(試料No. 78、79)では、焼結性はかなり改善されるが開気孔率は4%以上である。

【0047】これに対して、第2の複合酸化物を添加すると、焼結性が大幅に改善され、開気孔率1%以下が達成される。さらに、周期律表第3a族元素含有酸化物を添加すると開気孔率は0.5%以下まで改善される。また、電気伝導度は第2の複合酸化物を添加しても第1複

合酸化物と同程度であった。

【0048】しかしながら、第2の複合酸化物の添加量が1体積%より小さい試料No. 13および50体積%を越える試料No. 49~53では、開気孔率は1%を越え、水素中での安定性も低下した。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性セラミックスは、従来の材料に比較して低温で緻密な焼結体を作製することができるとともに、組成制御すると従来品と同等の電気伝導度を有するものであり、これにより、燃料電池セルの集電部材や発熱素子としての製造を

より容易にするとともにその製造コストも低減すること
ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】平板型燃料電池セルの構造を説明するための図
である。

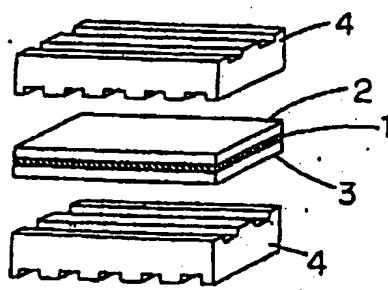
【図2】発熱素子の構造を説明するための図である。

【符号の説明】

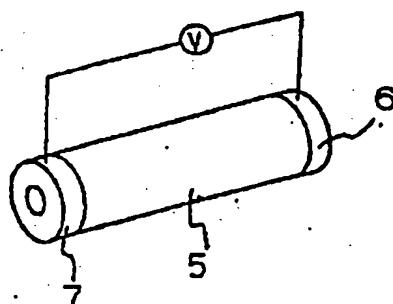
- * 1 電解質
- 2 空気極
- 3 燃料極
- 4 集電部材
- 5 抵抗体
- 6、7 電極

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
// H 01 M 8/02	Y			
H 05 B 3/14		B 0380-3K		

(72) 発明者 山下 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内